

MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE

SERVICE

de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

BREVET D'INVENTION

P.V. n° 921.419

Classification internationale



1.347.371

— C 07 d

Agents de lutte contre les organismes nuisibles, renfermant des thiazolines, à usages agricoles et industriels.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME résidant en Suisse.

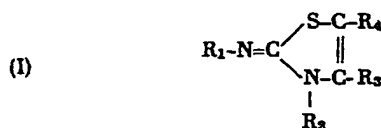
Demandé le 15 janvier 1963, à 13^h 31^m, à Paris.

Délivré par arrêté du 18 novembre 1963.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 52 de 1963.)

(Demande de brevet déposée en Suisse le 19 janvier 1962, sous le n° 658/62, au nom de la demanderesse.)

La présente invention est relative à des agents de lutte contre les organismes nuisibles, renfermant comme substance active des thiazolines de la formule générale :



dans laquelle R₁ représente un reste phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, par des groupes trifluorométhyles, par des restes alcoyliques inférieurs ou par des restes alcoxy, ou par le reste chlorophénoxy, ou bien représente un reste aliphatique saturé ou non-saturé comportant de un à douze atomes de carbone, R₂ représente un atome d'hydrogène, un reste alcoylique inférieur ou un groupe dialcoylaminogène inférieur, les substituants R₁ et R₂ pouvant se représenter réciproquement sur les deux atomes d'azote, R₃ représente un atome d'hydrogène, un reste alcoylique inférieur ou un reste phényle, et R₄ représente un atome d'hydrogène ou le reste -COOR₅, dans lequel R₅ représente un reste alcoylique inférieur, ou renfermant leurs sels avec des acides, ainsi que, le cas échéant, encore les adjuvants suivants : des diluants, des solvants, des agents mouillants, des émulsifiants, des agents d'adhérence, des engrais ou d'autres agents de lutte contre les organismes nuisibles. Particulièrement intéressants dans ce cas sont les agents renfermant, comme substance active, un composé de la formule générale (I) ci-dessus, dans laquelle R₁ représente un reste phényle substitué par un à deux groupes trifluorométhyles, atomes de chlore, atomes de brome, groupes alcoyles ou alcoxy inférieurs, ou par le reste chlorophénoxy, ou dans laquelle R₁ représente le reste allyle ou le reste dodécyle, R₂ représente un

reste alcoylique inférieur ou le groupe diméthylaminogène, les substituants R₁ et R₂ pouvant se représenter mutuellement sur les deux atomes d'azote, R₃ représente un reste alcoylique inférieur, un atome d'hydrogène ou le reste phényle, et R₄ représente un atome d'hydrogène ou le groupe -COOC₂H₅, ou les sels de ces composés avec des acides, en particulier les chlorhydrates, les bromhydrates ou les perchlorates.

Pour préparer les 2-imino-thiazolines, on dispose de deux voies de synthèse connues en elles-mêmes.

a. La réaction d'une thiourée monosubstituée sur un composé α-halogéno-carbonylé et le cas échéant alcoylation subséquente du produit réactionnel.

b. La réaction d'une thiourée N,N'-disubstituée sur un composé α-halogéno-carbonylé.

C'est ainsi qu'on a déjà obtenu antérieurement des 2-imino-thiazolines en faisant réagir de la phényl-thiourée ou de la p-chlorophényl-thiourée sur de la chloracétone et en faisant réagir de la N,N'-diphényl-thiourée sur du bromure de phénacyle. Il est de même connu de faire réagir de la thiourée sur l'éther α,β-dichloro-diéthylique pour obtenir le 2-aminothiazole ou la 2-imino-3,4-thiazoline.

Ces réactions ont été effectuées jusqu'à présent dans des solvants polaires comme l'eau ou l'alcool. Il s'est toutefois avéré avantageux d'effectuer la réaction dans des solvants non-polaires, de préférence dans le toluène. Lors du refroidissement de la solution réactionnelle, les imino-thiazolines correspondantes se séparent sous la forme de leurs halogénhydrates.

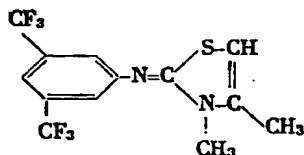
L'utilisation des composés répondant à la formule générale (I) pour combattre les organismes nuisibles du règne animal et végétal est possible sur une large base, par exemple pour la protection des plantes, du bois, pour la conservation des produits techniques

et agricoles les plus divers, ainsi que pour protéger des matières fibreuses contre des micro-organismes nuisibles.

Les nouveaux agents conviennent pour lutter contre les champignons nuisibles, les bactéries, les acariens, les insectes, ainsi qu pour combattre la croissance de plantes indésirables.

Comme exemples pour l'utilisation des nouveaux composés dans la protection des plantes, on citera le traitement de graines de plantes et de plantes totalement ou partiellement développées, ainsi que le traitement du sol où croissent les plantes, pour les protéger contre les organismes nuisibles, par exemple contre les champignons nuisibles, les spores de champignons, les bactéries, les nématodes et les insectes.

Les composés utilisés conformément à l'invention conviennent particulièrement bien pour lutter contre l'oïdium, en particulier dans la viticulture et la culture des arbres fruitiers, comme par exemple l'oïdium du concombre et du pommier, le composé de la formule :



se caractérisant par une activité particulière.

Un autre but d'utilisation des composés suivant la formule (I), ou de leurs sels, est la lutte contre la croissance de plantes indésirables.

Les substances actives utilisées comme herbicides peuvent être utilisées pour elles ou conjointement avec d'autres agents de destruction des mauvaises herbes tels que par exemple, des aryl-alcoyl-urées tri- et tétra-substituées, des acides phénoxy-alcane-carboxyliques halogénés, des acides benzoïques halogénés ou des acides phényl-acétiques, des acides gras halogénés ou leurs sels, esters et amides, avec le borax ou d'autres sels inorganiques comme les sels de déblai, avec la cyanamide calcique, l'urée et d'autres engrais, ou également avec des agents de lutte contre les organismes nuisibles, par exemple avec des hydrocarbures chlorés ou des esters de l'acide phosphorique. Conviennent aussi par ailleurs pour la combinaison des substances actives ayant un effet basique, comme les amines tertiaires ou quaternaires ayant un effet herbicide, comme par exemple la dodécyl-hexaméthylène-imine ou ses sels, le dibromure de 1,1'-éthylène-2,2'-dipyridilium. On peut également incorporer dans ces agents des carbamates ou thiol-carbamates ayant un effet herbicide, ou des esters de l'acide dithiocarbamique ou des dérivés de la s-triazine.

On peut également utiliser conjointement des hétérocycles ayant un effet herbicide, comme par

exemple le 2-chlorobenzothiazole, le 3-amino-1,2,4-triazole, l'hydrazide de l'acide maléique, le 3,5-diméthyl-tétrahydro-1,3,5-thiadiazine-2-thione, mais également des substances herbicides plus simples comme le pentachlorophénol, le dinitrocrésol, le dinitrobutylphénol, l'acide naphthylphthalamique ou l'isothiocyanate de m'thyle. Les nouveaux agents peuvent, en outre, renfermer encore des agents de marquage, ainsi que d'autres bactéricides, fongicides et nématocides.

Les nouveaux agents peuvent, en outre, être également utilisés conjointement avec des engrais, par exemple en mélange avec ceux-ci.

Les agents conformes à l'invention conviennent aussi bien pour la destruction sélective des mauvaises herbes poussant parmi les plantes cultivées que pour la destruction et l'anéantissement total de plantes indésirables, lorsqu'elles sont utilisées dans des quantités convenables.

Les agents conformes à l'invention présentent en outre un effet fongicide, par exemple contre l'*Aspergillus niger*, un effet bactéricide par exemple vis-à-vis du *Staphylococcus aureus* et un effet insecticide, par exemple contre les pucerons de feuilles, ainsi qu'un effet ovicide, par exemple contre la mite de la farine et l'*Ephesia kühniella*.

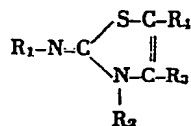
Pour préparer des solutions directement pulvérisables des composés de la formule générale (I) qui sont utilisées comme substances actives contre les parasites végétaux et animaux, on envisage en outre, par exemple, des fractions d'huiles minérales d'un domaine d'ébullition élevé à moyen, comme l'huile pour diesel ou le kérosène, des huiles de goudron de houille et des huiles de provenance végétale ou animale, ainsi que des hydrocarbures tels que des naphthalènes alcoylés, le tétrahydronaphthalène, le cas échéant en utilisant des mélanges de xylènes, des cyclohexanols, des cétones, ainsi que des hydrocarbures chlorés comme le tétrachloréthane, le trichloréthylène ou les tri- et tétra-chlorobenzènes.

Pour autant que les composés soient solubles, par exemple sous la forme de leurs sels, les formes d'application aqueuses sont préparées directement par dissolution dans de l'eau, ou bien en ajoutant de l'eau à des concentrats d'émulsion, à des pâtes ou à des poudres mouillables à pulvériser. Comme émulsifiants ou comme dispersifs, on envisage des produits non-ionogènes, par exemple des produits de condensation avec l'oxyde d'éthylène d'alc les aliphatiques, d'amines ou d'acides carboxyliques comportant un reste hydrocarboné à longue chaîne qui présente de l'ordre de 10 à 30 atomes de carbone, comme le produit de condensation de l'alcool octadécylique et de 25 à 30 moles d'oxyde d'éthylène, ou celui de l'acide gras du soja et de 30 moles d'oxyde d'éthylène, ou celui de l'oléylamine technique et de 15 moles d'oxyde d'éthylène, ou celui du dodécyl-mercaptan et de 12 moles d'oxyde d'éthylène. Parmi

les émulsifiants à anions actifs qu'on peut utiliser, on mentionnera le sel de sodium d'un ester sulfurique de l'alcool dodécylique, le sel de sodium de l'acide dodécylbenzène-sulfonique, le sel de potassium ou le sel de triéthanolamine de l'acide oléique ou de l'acide abiétique ou de mélanges de ces acides, ou le sel de sodium d'un acide sulfonique du pétrole. Comme dispersifs à cations actifs, on envisage des composés d'ammonium quaternaire comme le bromure de cétyl-pyridinium, ou le chlorure de dihydroxy-éthylbenzyl-dodécylammonium.

Pour la préparation d'agents de poudrage et d'épandage, on peut utiliser, comme substances de support solides, le talc, le kaolin, le bentonite, le carbonate de calcium, le phosphate de calcium, mais également le charbon, la poudre de liège et la farine de bois et autres matières de provenance végétale. Il est également très avantageux d'obtenir les préparations sous forme granulée. Les différentes formes d'utilisation peuvent renfermer de manière usuelle des substances améliorant la répartition, l'adhérence, la stabilité à la pluie ou le pouvoir de pénétration; comme substances de ce genre, on mentionnera : des acides gras, des résines, la colle, la caséine ou par exemple aussi des alginates.

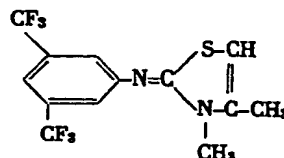
Constituent également un objet de la présente invention les nouveaux composés de la formule générale :



dans laquelle R_1 représente un reste phényle substitué par au moins deux atomes d'halogène ou restes alcoyliques inférieurs, ou par un ou plusieurs groupes trifluorométhyles, ou par des restes alcoxy inférieurs, ou par le reste chlorophénoxy, ou représente un reste allyle, R_2 représente un atome d'hydrogène, un reste alcoylique inférieur ou un groupe dialcoylaminogène inférieur, les substituants R_1 et R_2 pouvant se représenter réciproquement sur les deux atomes d'azote, R_3 représente un atome d'hydrogène, un reste alcoylique inférieur ou un reste phényle, et R_4 représente un atome d'hydrogène ou le reste $-\text{COOR}_5$, dans lequel R_5 représente un reste alcoylique inférieur, ou leurs sels avec des acides, ainsi que la préparation de ces nouveaux composés suivant des procédés connus en eux-mêmes.

L'invention est décrite plus en détail dans les exemples non limitatifs qui suivent. Dans ces exemples, et sauf indication contraire, les parties et pourcentages s'entendent en poids, et les températures sont indiquées en degrés centigrades.

Exemple 1. — 1° La 2-(3,5-di-trifluorométhylphényl)-imino-3,4-diméthyl-thiazoline de formule :



est préparée de la façon suivante :

Dans une quantité double à quadruple de toluène, on met en suspension 81,5 g de N-(3,5-di-trifluorométhylphényl)-N'-méthyl-thiourée et chauffe le mélange à 90°. Tout en agitant, on ajoute au tout goutte à goutte 25 g de chloracétone, ce qui fait qu'on observe une élévation de la température et la formation de gouttelettes d'eau. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe à l'ébullition pendant 15 minutes encore pour compléter la réaction. On laisse ensuite refroidir le mélange, ce qui fait que le chlorhydrate du produit réactionnel se sépare d'abord sous la forme d'une huile épaisse qui, lorsqu'on frotte avec une baguette en verre, prend en une masse solide. On sépare le toluène de cette masse cristalline, reprend le résidu dans peu d'alcool chaud et filtre la solution. On ajoute de l'éther au filtrat alcoolique chaud jusqu'à formation d'un léger louche et laisse ensuite reposer en glacière, ce qui fait que le chlorhydrate du produit réactionnel se sépare sous forme purifiée sous la forme d'une masse cristalline incolore, légèrement jaunâtre, qu'on sépare par filtration, lave à l'éther et sèche sous vide.

Le rendement en chlorhydrate est de 65 % de la théorie; il est possible, par addition d'éther, d'obtenir encore d'autres quantités de ce composé à partir des liqueurs mères.

La transformation du chlorhydrate en la base libre a lieu de la façon suivante : on agite une partie du chlorhydrate avec une partie d'eau et 3 à 4 parties d'éther. On ajoute goutte à goutte à ce mélange, en un faible excès, une solution approximativement trinomale d'hydroxyde de sodium, sépare la couche étherée dans l'entonnoir-séparateur, sèche sur du sulfate de sodium et évapore l'éther; on recristallise le résidu dans de l'alcool dilué.

	Chlorhydrate :	Base libre :
Point de fusion.....	219-223° (décomp.)	87°.
Analyse.....	$\text{C}_{13}\text{H}_{11}\text{N}_2\text{ClSF}_6$	$\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{SF}_6$
Calculé.....	7,44 % N	45,88 % C; 2,96 % H; 8,23 % N.
Trouvé.....	7,67 % N	46,2 % C; 3,0 % H; 8,2 % N.

Suivant les méthodes décrites sous 1°, on prépare les autres composés suivants :

[1.347.371]

2° La 2-(p-chlorophényl)-imino-3,4-diméthyl-thiazoline de formule :

(Voir formule, colonne ci-contre.)

en faisant réagir 100 g de N-p-chlorophényl-N'-méthyl-thiourée sur 41 g de chloracétone.

Point de fusion.....
Analyse.....
Calculé.....
Trouvé.....

Chlorhydrate
(1 mole H₂O)

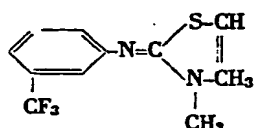
193-195°
C₁₁H₁₀ON₂Cl₂S
9,6 % N
9,6 % N

Base libre :

67-68°
C₁₁H₁₁N₂ClS
55,34 % C; 4,64 % H; 11,73 % N.
55,14 % C; 4,62 % H; 11,94 % N.

Rendement en chlorhydrate : 85 %.

3° La 2-(m-trifluorométhylphényl)-imino-3,4-diméthyl-thiazoline de formule :



en faisant réagir 58,5 g de N-m-trifluorométhylphényl-N'-méthyl-thiourée sur 26,5 g de chloracétone. Le rendement en chlorhydrate est de 53 %.

Chlorhydrate :

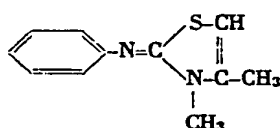
Point de fusion : 189 à 200°.

Analyse : C₁₂H₁₂N₂ClSF₃.

Calculé : 46,68 % C; 3,92 % H; 9,07 % N.

Trouvé : 46,44 % C; 4,10 % H; 8,99 % N.

4° La 2-phénylimino-3,4-diméthyl-thiazoline de formule :



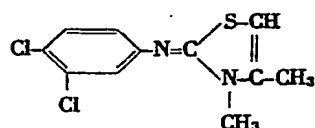
en faisant réagir 60 g de N-phényl-N'-méthyl-thiourée et 33,3 g de chloracétone. Le point de fusion est de 72 à 74°; le rendement en chlorhydrate est de 87 %.

Analyse : C₁₁H₁₂N₂S.

Calculé : 64,67 % C; 5,92 % H; 13,71 % N.

Trouvé : 64,54 % C; 5,94 % H; 13,55 % N.

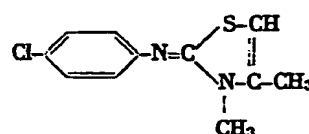
5° La 2-(3,4-dichlorophényl)-imino-3,4-diméthyl-thiazoline de formule :



en faisant réagir 90 g de N-3,4-dichlorophényl-N'-méthyl-thiourée et 35,2 g de chloracétone; le chlorhydrate fond à 193-205°; il est obtenu avec un rendement de 87 %.

Analyse : C₁₁H₁₁N₂SCl₃.

Calculé : 42,67 % C; 3,58 % H; 9,05 % N.



Trouvé : 43,0 % C; 3,7 % H; 9,1 % N.

Base libre :

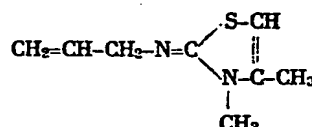
Point de fusion : 68,5 à 69,5°.

Analyse : C₁₁H₁₀N₂Cl₂S.

Calculé : 48,36 % C; 3,69 % H; 10,25 % N.

Trouvé : 48,16 % C; 3,76 % H; 10,48 % N.

6° La 2-allylimino-3,4-diméthyl-thiazoline de formule :



en faisant réagir 60 g de N-allyl-N'-méthyl-thiouré et 42,5 g de chloracétone dans 150 cm³ de toluène.

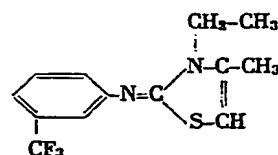
Point d'ébullition : 80° sous une pression de 0,04 mm de mercure; le rendement est de 72 %.

Analyse : C₈H₁₂N₂S.

Calculé : 16,65 % N.

Trouvé : 16,8 % N.

7° La 2-(m-trifluorométhylphényl)-imino-3-éthyl-4-méthylthiazoline de formule :



en faisant réagir 100 g de N-3-trifluorométhylphényl-N'-éthyl-thiourée et 41,2 g de chloracétone dans 200 cm³ de toluène.

Chlorhydrate :

Point de fusion : 183 à 193°.

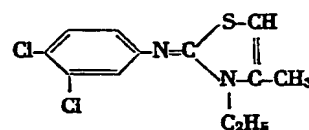
Rendement : 77 % de chlorhydrate.

Analyse : C₁₃H₁₄N₂ClSF₃.

Calculé : 48,5 % C; 4,35 % H; 8,7 % N.

Trouvé : 48,8 % C; 4,4 % H; 8,6 % N.

8° La 2-(3,4-dichlorophényl)-imino-3-éthyl-4-méthylthiazoline de formule :



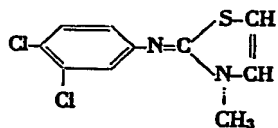
en faisant réagir 24,9 g de 3,4-dichlorophényl-N'-éthyl-thiourée et 9,5 g de chloracétone dans 100 cm³ de toluène. Le rendement est de 24 g de chlorhydrate fondant à 170-176°.

Analyse : C₁₂H₁₃N₂SCl₃.

Calculé : 44,53 % C; 4,05 % H; 8,66 % N.

Trouvé : 44,60 % C; 4,13 % H; 8,61 % N.

9° La 2-(3,4-dichlorophényl)-imino-3-méthyl-thiazoline de formule :



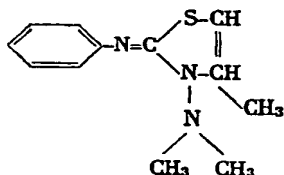
en faisant réagir 30 g de N-3,4-dichlorophényl-N'-méthyl-thiourée et de l'éther α,β-dichlorodiéthylique dans 100 cm³ de toluène aqueux. Le rendement est de 20 g chlorhydrate fondant à 191-199°.

Analyse : C₁₀H₉N₂SCl₃.

Calculé : 9,48 % N; 10,85 % S.

Trouvé : 9,50 % N; 10,79 % S.

10° La 2-phénylimino-3-diméthylamino-4-méthyl-thiazoline de formule :



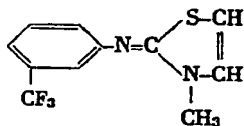
en faisant réagir 24 g de 1,1-diméthyl-4-phénylthiosemicarbazide et 12 g de chloracétone dans du n-propanol; précipitation par addition d'éther. Le rendement est de 24,5 g de chlorhydrate fondant à 176-191°.

Analyse : C₁₂H₁₆N₃SCl.

Calculé : 53,42 % C; 5,98 % H; 15,58 % N.

Trouvé : 53,42 % C; 6,29 % H; 15,51 % N.

11° La 2-m-trifluorométhylphényl-imino-3-méthyl-thiazoline de formule :



en faisant réagir 30 g de N-m-trifluorométhylphényl-N'-méthyl-thiourée et 18,5 g d'éther 1,2-dichlorodiéthylique dans 100 cm³ de toluène aqueux. Le rendement en thiazoline exempte d'acide chlorhydrique est de 23 g.

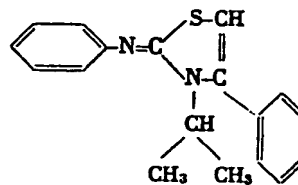
Point d'ébullition : 136 à 139° sous une pression de 0,03 mm.

Analyse : C₁₁H₉N₂SF₃.

Calculé : 51,16 % C; 3,51 % H; 10,85 % N.

Trouvé : 50,90 % C; 3,48 % H; 10,60 % N.

12° La 2-phénylimino-3-isopropyl-4-phényl-thiazoline de formule :



en faisant réagir 23,4 g de N-phényl-N'-isopropylthiourée et 23,9 g de bromure de phénacyle dans 100 cm³ de toluène.

Le rendement en bromhydrate est de 37 g.

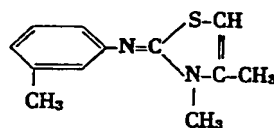
Point de fusion 196 à 200°.

Analyse : C₁₈H₁₉N₂SBr.

Calculé : 57,60 % C; 5,10 % H; 7,46 % N.

Trouvé : 57,45 % C; 5,07 % H; 7,47 % N.

13° La 2-(m-toluy)-imino-3,4-diméthyl-thiazoline de formule :



en faisant réagir 36 g de N-m-toluy-N'-méthylthiourée et 18,6 g de chloracétone. Le rendement en thiazoline exempte d'acide chlorhydrique est de 20 g.

Point d'ébullition : 156° sous une pression de 0,2 mm.

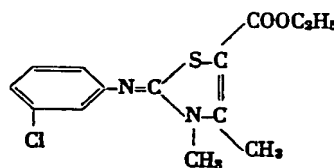
Point de fusion : 48 à 50°.

Analyse : C₁₂H₁₄N₂S.

Calculé : 66,02 % C; 6,46 % H; 12,83 % N.

Trouvé : 65,90 % C; 6,43 % H; 12,83 % N.

14° La 2-(m-chlorophényl)-imino-3,5-diméthyl-4-carboxy-éthyl-thiazoline de formule :



en faisant réagir 30 g de N-m-chlorophényl-N'-méthyl-thiourée et 24,6 g de monochloracétylacétate d'éthyle. Le rendement en thiazoline exempte d'acide chlorhydrique est de 47 %.

Point de fusion : 89 à 91°.

Analyse : C₁₄H₁₅O₂N₂SCl.

Calculé : 54,10 % C; 4,86 % H; 9,01 % N.

Trouvé : 54,6 % C; 5,1 % H; 8,9 % N.

Chlorhydrate : point de fusion : 137 à 145°.

Analyse : C₁₄H₁₆O₂N₂SCl₂.

Calculé : 48,42 % C; 4,69 % H.

Trouvé : 48,5 % C; 4,6 % H.

D'une manière analogue, on prépare également les composés suivants :

	Formule	Point de fusion	Point d'ébul- lition	Analyses en pourcentage [entre parenthèses les valeurs calculées]				
				C	H	N	S	O
15	<chem>Clc1ccc(cc1N=C(C)SC(=O)OCC)Cl.Cl</chem>	137°		43,8 (44,05)	4,25 (3,96)			
16	<chem>Clc1ccc(cc1N=C(C)SC)Cl.Cl</chem>	191-199°				9,50 (9,48)	10,79 (10,85)	
17	<chem>Clc1ccccc1N=C(C)SC.Cl</chem>	214°		47,7 (48,01)	4,4 (4,40)	10,3 (10,18)		
18	<chem>COc1ccccc1N=C(C)SC.Cl</chem>	192-195° en se dé- composant		52,9 (53,23)	5,7 (5,58)			
19	<chem>COc1ccccc1N=C(C)SC</chem>	118-120°		61,5 (61,51)	6,3 (6,02)			7,1 (6,83)
20	<chem>COc1ccccc1N=C(C)SC.ClO</chem>	148°		46,90 (46,92)	5,18 (5,15)	8,51 (8,42)		
21	<chem>C(F)(F)Fc1ccccc1N=C(C)SC.Cl</chem>	98-107°		42,80 (42,79)	3,19 (2,87)	10,06 (9,98)		
22	<chem>Clc1ccccc1N=C(C)SC.Cl</chem>	238° en se dé- composant		46,15 (45,99)	3,79 (3,86)	10,55 (10,73)		

	Formule	Point de fusion	Point d'ébul- lition	Analyses en pourcentage [entre parenthèses les valeurs calculées]				
				C	H	N	Cl	S
23	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S-CH} \\ \parallel \\ \text{N-CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots$	148-150° 0,04 mm de Hg				10,5 (10,43)		
24	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{11}-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S-CH} \\ \parallel \\ \text{N-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots$	130° 0,03 mm de Hg		68,7 (68,87)	10,9 (10,88)			
25	$\text{Br}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S-CH} \\ \parallel \\ \text{N-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots \text{.HCl} \dots\dots\dots$	211-213° en se dé- composant		41,08 (41,33)	4,00 (3,78)	8,48 (8,76)		
26	$\text{C}_4\text{H}_9\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S-CH} \\ \parallel \\ \text{N-CH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots$	Huile		63,8 (64,09)	7,0 (6,92)	10,4 (10,68)		
27	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S-CH} \\ \parallel \\ \text{N-C-CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \dots\dots\dots$	Idem		61,5 (61,72)	4,8 (4,57)	8,2 (8,47)		
28	$\text{Cl}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{Cl})-\text{N}=\text{C} \begin{array}{l} \text{S-CH} \\ \parallel \\ \text{N-C} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \dots\dots\dots \text{.HBr} \dots\dots\dots$	235-238° en se dé- composant		46,3 (46,17)	3,3 (3,15)	6,8 (6,73)		

Exemple 2. — *a.* On prépare une poudre à pulvériser renfermant (à l'état de chlorhydrate) 20 % de la substance active indiquée sous 1° dans l'exemple 1, ainsi que 80 % d'un mélange constitué par du kaolin, de l'acide silicique finement divisé et par un mélange émulsifiant constitué par le sel de sodium de l'ester sulfurique de l'alcool dodécylique et par un produit d'addition d'oxyde d'éthylène à de l'octylphénol tertiaire. Le mélange peut être mélangé avec de l'eau en proportion quelconque et forme alors une dispersion stable.

b. Dans 70 parties de xylène, on dissout 20 parties du composé décrit sous 5° dans l'exemple 1 et

ajoute 10 parties d'un dispersif et émulsifiant constitué par un mélange du sel de sodium de l'ester sulfurique de l'alcool dodécylique et par un produit d'addition de l'oxyde d'éthylène à de l'octylphénol tertiaire. La solution peut être additionnée d'eau en proportion quelconque et forme alors une dispersion laiteuse.

Exemple 3. — *Effet fongicide.*

a. Les cotylédons de *Cucumis pepo* sont traités par une bouillie de pulvérisation suivant *a* de l'exemple 2, renfermant 0,2 % de la substance active décrite sous 1° dans l'exemple 1.

Deux jours après le traitement, on infecte ces coty-

lédons avec des spores d'*Erysiphe cichoriace arum*.

Douze jours après l'infection, il s'avère que les plants traités par la bouillie de pulvérisation suivant *a* d l' xemple 2 ne sont pas attaqués par l' idium du concombre, tandis que les plants de contrôle n n traités étaient f rtement attaqués par celui-ci.

b. Lors du contrôle de l'effet fongicide exercé contre l'*Aspergillus niger* dans un test en plaque, les composés indiqués dans l'exemple 1 sous 1° à 6°, 8°, 9°, 11°, 13°, 16°, 21° et 22° montrent de bons effets, par exemple lorsqu'on utilise une quantité de substance active de 20/100.

Exemple 4. — Effet herbicide.

a. Pré-émergence.

Dans une serre, on ensemence des pots avec les catégories de plantes suivantes : *Seteria italica*, *Sinapis alba*, *Medicago sativa*, *Lepidium sativum*, *Calendula chrysantha*. Deux jours après l'ensemencement, on traite la surface de la terre, dans les pots ensemencés, avec une émulsion suivant *b* de l'exemple 2. La quantité utilisée est de 10 kg de substance active par hectare. Trois semaines après le traitement, les plants indiqués, ou bien n'avaient pas poussé du tout, ou bien étaient complètement morts après la germination. Le *Medicago sativa* était si fortement endommagé qu'une poursuite normale du développement n'était plus possible.

b. Post-émergence.

On prépare des pots à fleurs de la même manière que celle indiquée sous *a.* et ensemence avec les mêmes catégories de plantes. Le traitement a lieu avec le même agent que celui indiqué ci-dessus sous *a.*, et en utilisant les mêmes quantités, lorsque les plantes avaient développé la première feuille, c'est-à-dire neuf à onze jours environ après l'ensemencement. Trois semaines après le traitement, toutes les catégories de plantes indiquées étaient complètement mortes.

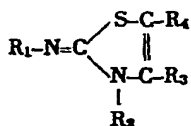
c. On a également obtenu de bons effets contre les mauvaises herbes en utilisant de la manière décrite ci-dessus sous *a* ou *b*, des bouillies de pulvérisation renfermant, comme substance active, l'un des composés suivants de l'exemple 1 : 2 à 4, 6, 8, 9, 11, 13, 15 à 20, 22 à 28.

RÉSUMÉ

L'invention concerne notamment :

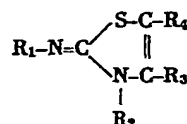
I. A titre de produits industriels nouveaux, des agents de lutte contre les organismes nuisibles, lesdits agents étant remarquables notamment par les caractéristiques suivantes considérées séparément ou en combinaison :

1° Ils renferment comme substance active des thiazolines de la formule générale :



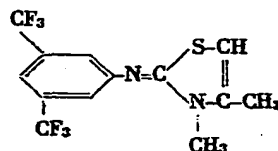
dans laquelle R_1 représente un reste phényle éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène, par des groupes trifluorométhyles, par des restes alcoyliques inférieurs ou par des restes alcoxy, ou par le reste chlorophénoxy, ou bien représente un reste aliphatique saturé ou non saturé comportant de un à douze atomes de carbone, R_2 représente un atome d'hydrogène, un reste alcoylique inférieur ou un groupe dialcoylaminogène inférieur, les substituants R_1 et R_2 pouvant se représenter réciproquement sur les deux atomes d'azote, R_3 représente un atome d'hydrogène, un reste alcoylique inférieur ou un reste phényle, et R_4 représente un atome d'hydrogène ou le reste -COOR_5 , dans lequel R_5 représente un reste alcoylique inférieur, ou renferment leurs sels avec des acides, ainsi que, le cas échéant, encore les adjuvants suivants : des diluants, des solvants, des agents mouillants, des émulsifiants, des agents d'adhérence, des engrais ou d'autres agents de lutte contre les organismes nuisibles.

2° Ils renferment un composé de la formule générale :

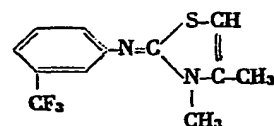


dans laquelle R_1 représente un reste phényle qui est substitué par un ou 2 groupes trifluorométhyles, atomes de chlore, atomes de brome, groupes alcoyles ou alcoxy inférieurs, ou par le reste chlorophénoxy, ou dans laquelle R_1 représente le reste allyle ou le le reste dodécyle, R_2 représente un reste alcoylique inférieur ou le groupe diméthylaminogène, les substituants R_1 et R_2 pouvant se représenter réciproquement sur les deux atomes d'azote, R_3 représente un reste alcoylique inférieur, un atome d'hydrogène ou le reste phényle, et R_4 représente un atome d'hydrogène ou le groupe $\text{-COOC}_2\text{H}_5$, ou les sels de ces composés avec des acides, en particulier les chlorhydrates, les bromhydrates ou les perchlorates.

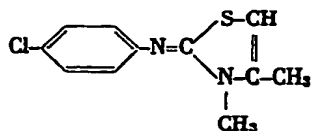
3° Il renferment, comme substance active, le composé de formule :



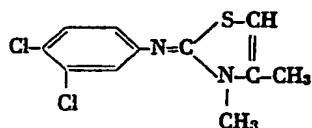
4° Ils renferment, comme substance active, le composé de formule :



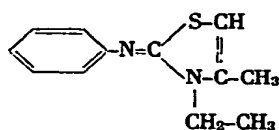
5° Ils renferment, comme substance active, le composé de formule :



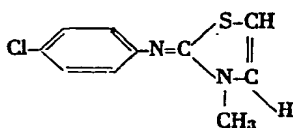
6° Ils renferment, comme substance active, le composé de formule :



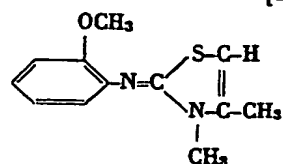
7° Ils renferment, comme substance active, le composé de formule :



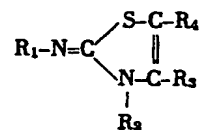
8° Ils renferment, comme substance active, le composé de formule :



9° Ils renferment, comme substance active, le composé de formule :



II. A titre de produits industriels nouveaux, les thiazolines de la formule générale :



dans laquelle R_1 représente un reste phényle substitué par au moins deux atomes d'halogène ou par des restes alcoyloxy inférieurs, ou par un ou plusieurs groupes trifluorométhyles, ou par des restes alcoxy inférieurs, ou par le reste chlorophénoxy, ou bien représente un reste allyle, R_2 représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyloxy inférieur ou un groupe dialcoylaminogène inférieur, les substituants R_1 et R_2 pouvant se représenter réciproquement sur les deux atomes d'azote, R_3 représente un atome d'hydrogène, un reste alcoyloxy inférieur ou un reste phényle, et R_4 représente un atome d'hydrogène ou le reste $-COOR_5$, dans lequel R_5 représente un reste alcoyloxy inférieur, ou leurs sels avec des acides.

III. Un procédé de préparation, suivant des méthodes connues en elles-mêmes, des thiazolines de la formule générale indiquée sous II.

Société dite : CIBA SOCIÉTÉ ANONYME

Par procuration :

H. GOUVERNAL